

# ESTUDIO CINETICO DE LA DISOLUCION ANODICA DEL HIERRO EN MEDIOS IONICOS CONSTANTES MEDIANTE MEDIDAS GALVANOSTATICAS Y POTENCIOSTATICAS

POR J. J. PODESTA \* y A. J. ARVIA

## SUMMARY

The anodic dissolution of iron has been studied in concentrated aqueous media by determining the potential-current curves and using potentiostatic and galvanostatic techniques. The kinetic results indicate that the more likely value of Tafel slope in the range of pH from 0 to 5 is 2,3 (2RT/3F) for the anodic reaction. The agreement of the different techniques is good.

Among the various mechanisms proposed for the reaction, the results are interpreted satisfactorily by means of the reaction scheme recently proposed by Bockris et al.

## SUMARIO

La disolución anódica del hierro ha sido estudiada en medios acuosos concentrados determinando las curvas potencial-corriente usando técnicas potencioestáticas y galvanostáticas. Los resultados cinéticos indican que el valor más probable de la pendiente de la ecuación de Tafel en el rango de pH entre 0 y 5 es 2,3 (2RT/3F) para la reacción anódica. La concordancia de las diferentes técnicas es buena.

Entre los varios mecanismos propuestos para la reacción, los resultados han sido interpretados satisfactoriamente mediante el esquema de reacción recientemente propuesto por Bockris y colaboradores.

## INTRODUCCION

Como parte del estudio cinético de las reacciones de corrosión en el hierro, se ha buscado de confirmar los parámetros cinéticos vinculados a la reacción de disolución del hierro cuando éste se disuelve

\* Investigador contratado por la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas de la Universidad Nacional de La Plata y por la Comisión de Investigación Científica de la Provincia de Buenos Aires.

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Química y Farmacia y División Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas, Universidad Nacional de La Plata. La Plata, Argentina.

anódicamente. En este estudio mediante la aplicación de un potencial adecuado y con técnicas de medida modernas, se estudian las reacciones de corrosión del hierro en forma independiente. Como es lógico esperar el problema de la disolución anódica del hierro ha sido motivo de especial preocupación desde mucho tiempo atrás, sin embargo solamente en los últimos años se ha reunido información útil para orientar acerca del tipo de fenómeno fundamental que tiene lugar en la disolución de este metal. El hecho más claro encontrado hasta ahora es el cumplimiento de la ecuación de Tafel cuando el hierro activo se disuelve anódicamente. Esto evidentemente indica con mucha seguridad que la disolución anódica del hierro es un proceso activado. Sin embargo, para dilucidar el mecanismo de ese proceso es necesario el conocimiento de las constantes de la ecuación de Tafel, y la seguridad de que los datos obtenidos corresponden verdaderamente a la reacción del hierro. Es en este punto precisamente en el cual no existe hasta el momento una concordancia manifiesta en los distintos trabajos efectuados por varios autores, y en consecuencia los mecanismos propuestos por los mismos son distintos para interpretar la disolución anódica del metal.

En efecto, Rojter, Juza y Polujan (1939) encontraron para hierro electrolítico en solución 1 M de sulfato ferroso una constante "b" para el proceso anódico que oscila entre 60 y 75 mV de acuerdo con la historia del electrodo utilizado y la corriente de intercambio  $i_0$ , resulta  $3 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Stern y Roth (1957) encontraron en solución de cloruro de sodio al 4 % en solución pH 1,5 un valor de 68 mV. Okamoto, Nagayama y Sato (1958) han obtenido un valor de 100 mV, trabajando con hierro en medio de ácido sulfúrico 3 N. Hoar y Hurlen (1958) determinaron una "b" anódica de 30 mV y una corriente de intercambio igual a  $3 \times 10^{-11}$  A/cm<sup>2</sup>, utilizando una solución de ácido sulfúrico 0,5 M adicionada de una solución 0,1 M de SO<sub>4</sub>HNa. Bonhoeffer y Heusler (1956) hallaron un valor de 30 mV en solución de perclorato de sodio. Este valor ha sido posteriormente confirmado por Kaesche (1959). Makrides, Komodromos y Hackerman (1955) encontraron un valor de 40 mV en solución de ácido clorhídrico 2 M. Gatos (1956) obtuvo con solución de ácido sulfúrico 1 N un valor de 60 mV, cuando la disolución era motivada por agentes despolarizantes. Por otra parte Hoar y Holliday (1953) y Hoar y Farrer (1958) dieron un valor comprendido entre 50 y 70 mV para acero en ácido sulfúrico a 40° C y en solución de sales de magnesio, calcio y sodio, diluidas a 25° C. Makrides (1960) ha obtenido una constante "b" para el proceso anódico comprendida entre 39 y 60 mV disolviendo hierro en ácido sulfúrico. Posteriormente Hurlen (1960) indicó un valor de 29 mV a 25° C disolviendo hierro en soluciones

de cloruros. Este último ha sido confirmado por los trabajos más recientes de este autor quien ha adelantado a su vez una explicación sobre la posible reacción determinante de la velocidad del proceso anódico. En oposición a los datos anteriores Bockris, Drazic y Despic (1961), estudiaron la cinética del electrodo de hierro y obtuvieron un valor para "b" anódico oscilando entre 70 y 30 mV en soluciones de distintas sales frente a una elevada concentración de ion ferroso.

Ante estas perspectivas nos hemos propuesto obtener nuevos datos para la disolución anódica del hierro partiendo de un sistema en el cual se utiliza un electrodo de la más alta pureza y una solución agitada por un gas inerte constituida por electrolitos cuya concentración total era constante durante el desarrollo de la experiencia.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *La celda electrolítica empleada:*

Se utilizó una celda electrolítica de doble pared constituida por un vaso de vidrio de fondo redondo con tapa adecuada de Lucite como soporte de los distintos electrodos, termómetro, difusor gaseoso, etcétera. El electrodo de hierro estaba constituido por un alambre de hierro muy puro Merck Darmstadt, uno de cuyos extremos se incluía en una pieza de Teflon ubicada en el extremo de un tubo de vidrio Pyrex; en el fondo de este tubo una gota de mercurio se utilizaba para hacer el contacto eléctrico. Este electrodo de hierro constituye el electrodo de trabajo. Para cerrar el circuito electrolítico se emplea un electrodo de platino de gran superficie constituido por un alambre retorcido de ese metal. El potencial del electrodo de trabajo era medido con respecto a un electrodo de referencia de calomel saturado. Este electrodo de referencia estaba ubicado en el interior de un tubo ad-hoc, el cual en uno de sus extremos se prolongaba mediante un tubo capilar de unos 0,3 mm de diámetro hasta ubicarse prácticamente en contacto con el electrodo de trabajo; esta técnica de medida de Luggin y Haber elimina los posibles sobrepotenciales óhmicos que distorsionan los sobrepotenciales leídos para el electrodo de trabajo. La celda se completaba con un termómetro a la 1/10 de grado y un difusor de gas nitrógeno ubicado de tal manera, que a la vez de producir la saturación de la solución con el gas inerte, provocaba una agitación constante del electrolito principalmente en las zonas adyacentes al electrodo de trabajo. La superficie del electrodo de trabajo estaba comprendida entre 0,1 y 0,2 cm<sup>2</sup>. La forma elegida corresponde a la que presenta menos posibilidades para la formación de inhomogeneidades en las adyacencias de electrodo.

En cada experiencia se utilizaba un nuevo electrodo pero también

en algunos casos se emplearon alambres tratados de otras experiencias. El electrodo de trabajo estaba formado por un alambre recto, al cual el único tratamiento al que se lo sometía antes de la experiencia era una predisolución en un medio similar al que se lo sometía posteriormente. La celda era termostatzada ( $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ ) con un termostato Haake con fuente de recirculación (fig. 1).

#### *Circuitos eléctricos empleados:*

a) *Medida de la curva intensidad-voltaje:* Se empleó un circuito eléctrico alimentado mediante una fuente de corriente continua regulada de baja tensión. La corriente en el circuito se ajustaba mediante resistencias variables Helipot. La intensidad de corriente se conocía mediante un instrumento Siemens de precisión, y el potencial del electrodo de trabajo medido con respecto al electrodo de referencia se determinaba con un potenciómetro Radiometer pH 4.

b) *Medida potencioestática:* Las curvas intensidad-voltaje fueron obtenidas también con un potencioestado el cual permitía trabajar con una tensión constante en el electrodo de trabajo, elegida para distintas densidades de corriente. El circuito potencioestático empleado es una versión mejorada del potencioestado diseñado por Hickling (1961). Es un instrumento de respuesta relativamente lenta ( $10^{-5}$  seg), pero de gran estabilidad. La constancia del potencial la mantenía mejor que  $\pm 2\text{ mV}$ . La alimentación de corriente continua para la electrólisis se realizaba a través del potencioestado con una fuente regulada de baja tensión. La constancia del potencial del electrodo para cada punto se determinaba mediante un registro potenciométrico. En estas mediciones el equipo estaba completamente blindado. En la figura 2 se muestra la distribución de los circuitos esenciales utilizados en la medición potencioestática. La corriente se leía de la misma manera que en el caso indicado en a).

c) *Medidas galvanostáticas:* Las medidas galvanostáticas se realizaron utilizando una fuente de alta tensión estabilizada, una resistencia variable de 20.000 ohms; un amperímetro de precisión y un interruptor, todos conectados en serie con la celda electrolítica. Como interruptor se emplearon dos dispositivos, una llave de mercurio que producía un corte neto de la corriente en el circuito y un interruptor electrónico repetitivo basado esencialmente en el circuito descrito por Richeson y Eisenberg (1959). La variación del potencial del electrodo medido con respecto al electrodo de referencia, en la interrupción y conexión de la corriente se realizaba mediante un registro de un osciloscopio Tektronix 541 A provisto de un amplificador diferen-

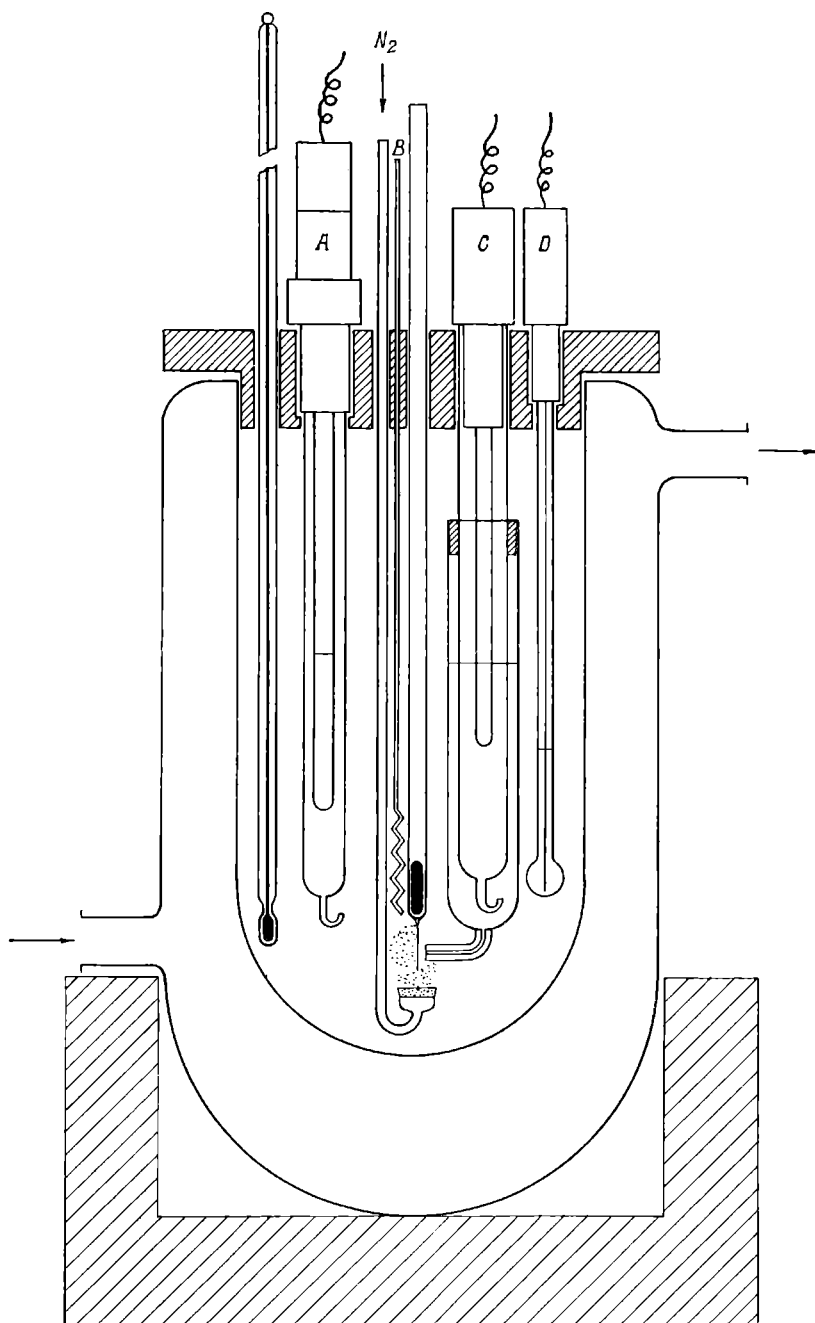


Fig. 1. — A, electrodo de calomel saturado ; B, electrodo de platino ; C, electrodo de calomel saturado ; D, electrodo de vidrio ; E, electrodo de trabajo

cial tipo D. Las curvas de relajación se registraban fotográficamente con una cámara Solartron adaptada al osciloscopio. Los registros fotográficos ampliados en un factor dos con respecto al original se utilizaban directamente en el desarrollo de los cálculos. El esquema del circuito empleado se muestra en la figura 3.

#### *Drogas y materiales empleados.*

Las drogas y materiales empleados son las mismas descritas en un trabajo anterior. En este caso se han empleado soluciones de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{SO}_4\text{Fe}$ , con el objeto de reproducir la información experimental obtenida por Bockris, Drazic y Despic (1961) y vincularla con los datos de nuestras experiencias.

### RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION

Se realizaron experiencias a temperaturas comprendidas entre  $25^\circ$  y  $50^\circ$  C. Las soluciones empleadas estaban constituidas por  $\text{ClO}_4\text{Na}$  de concentración 0,2 a 2 M;  $\text{ClNa}$  0,2 a 2 M;  $\text{NO}_3\text{Na}$  2 M y  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  0,5 M. La concentración de hidrogeniones de estas soluciones se modificó entre  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  moles/litro, y la concentración de ion ferroso desde 0 a 0,5 Molar.

a) *De las curvas intensidad-voltaje:* En cada experiencia se establecía en primer lugar el potencial de corrosión del electrodo de trabajo correspondiente al potencial del electrodo medido con respecto al electrodo de referencia, cuando no circula corriente neta por la celda electrolítica. A partir de ese potencial, se variaba en sentido creciente o decreciente según la reacción que se estudiara sobre el electrodo.

A potenciales positivos predomina la reacción de disolución del hierro, que es prácticamente el único fenómeno que ocurre sobre el electrodo a potenciales relativamente altos; en cambio para potenciales más negativos que el de corrosión y baja densidad de corriente predomina la reacción de desprendimiento de hidrógeno. En cada experiencia se iniciaba indistintamente con el estudio de la reacción anódica o catódica, observándose que el orden no afectaba los resultados.

Los datos obtenidos en las distintas experiencias fueron representados en la forma habitual de curvas intensidad-voltaje, representando el potencial del electrodo referido a la escala normal de hidrógeno en función del logaritmo de la densidad de corriente. La densidad de corriente resultaba definida por el área calculable geométricamente para el alambre utilizado. Para más seguridad en la definición de la superficie del electrodo, las experiencias se realiza-

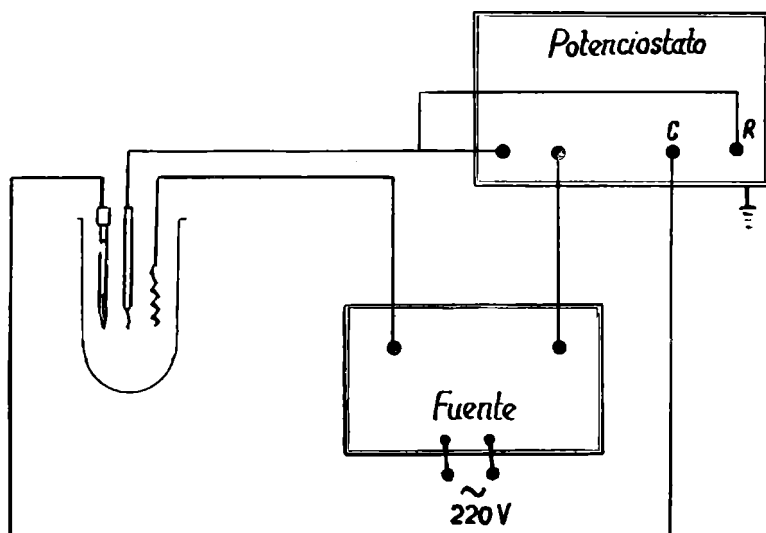


Figura 2

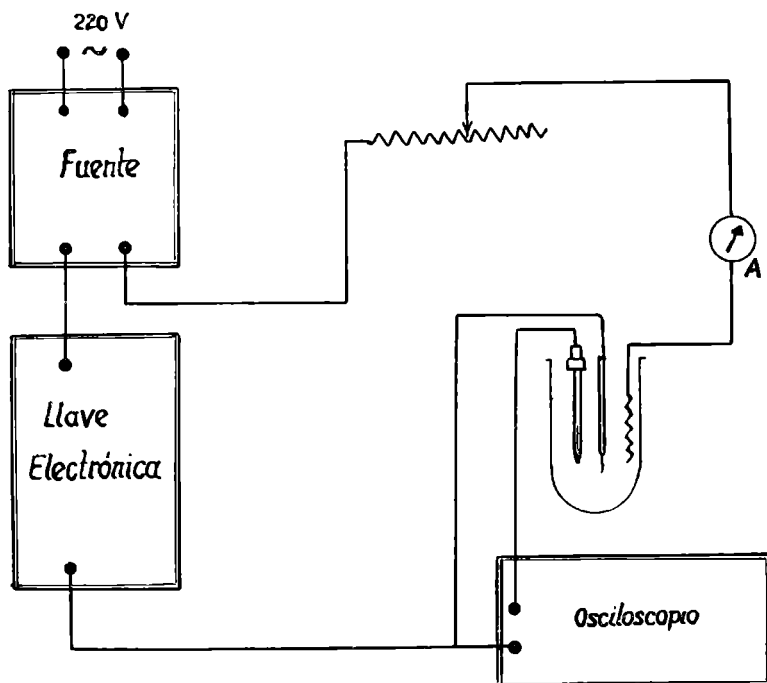


Figura 3

ron en el tiempo más corto posible, con el objeto de que la cantidad total de electricidad puesta en juego fuera la mínima. Las curvas de polarización, algunas de las cuales se muestran en las figuras 4 y 5, han sido interpretadas como se menciona a continuación:

Para referir los potenciales leídos al electrodo normal de hidrógeno se utilizaba la siguiente ecuación

$$(E_c)_{\text{H}} = (E_c)_{\text{calomel}} - (E_{\text{calomel/H}})$$

donde  $(E_{\text{calomel/H}})$  es la fuerza electromotriz de la pila constituida por el electrodo de calomel saturado, y el electrodo normal de hidrógeno. Para las experiencias realizadas a temperaturas distintas de 25° C es necesario considerar el coeficiente de temperatura isotérmico de los electrodos en estudio. Estos datos han sido tomados del reciente trabajo de de Bethune, Licht y Sendeman (1959). Las curvas de las figuras 4 y 5 muestran los siguientes hechos importantes: en primer lugar los datos correspondientes al proceso anódico se alinean en una recta de Tafel. Resulta, por lo tanto, inmediato que la pendiente de esa recta corresponde a la segunda constante de la ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \log i$$

Los valores de "b" resultantes están indicados en los tablas 1 a 5 justamente con otras magnitudes determinadas de esas curvas como se menciona a continuación. En las curvas se observan también dos potenciales definidos, en primer lugar el  $E_c$  que ha sido determinado experimentalmente y en segundo lugar el  $E_r$ , potencial reversible del electrodo de hierro. Este último ha sido calculado en base a la ecuación de Nernst. Para poder aplicarla es necesario conocer la actividad del ión ferroso, la cual se conocía a través de la modificación de la concentración de hidrogeniones en el sistema. El dato de la actividad de ion ferroso quedaba perfectamente definido en las experiencias adicionadas de ión ferroso. Es interesante entonces extrapolar la recta de Tafel para el proceso anódico hasta los dos potenciales mencionados. En primer lugar la extrapolación hasta el potencial de corrosión permite obtener la corriente de corrosión del electrodo; y la extrapolación al potencial reversible permite obtener la corriente de intercambio ( $i_0$ ) del electrodo  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{++}$ .

La curva catódica muestra una forma compleja, esa forma corresponde a un efecto simultáneo de dos fenómenos que ocurren sobre el electrodo, de los cuales de acuerdo con la densidad de corriente prima uno u otro. La forma de la curva catódica depende de la existencia de ion ferroso en el medio. Si existe ion ferroso se observa la



existencia de una corriente límite que está relacionada con la baja concentración de hidrogeniones que existe en el medio, teniendo en cuenta que son éstos los iones que se descargan sobre el electrodo de hierro actuando como cátodo. Si el potencial sigue creciendo se alcanza un valor en el cual comienza la electrodeposición de hierro, y si bien esto se alcanza a potenciales muy altos y corrientes muy grandes, a pesar de ello cuando la concentración de ion ferroso es alta se alcanzan a obtener en la región de densidad de corriente investigada una porción recta en la curva catódica cuya pendiente experimental catódica para el hierro está indicada por " $b_c$ " figura en las tablas 1 a 5.

TABLA 1

Solución electrolítica : 2 M  $\text{ClO}_4\text{Na}$   $t^\circ = 50.0^\circ \text{C}$  Superficie aparente : 0.184  $\text{cm}^2$

Exp.	$b_{cmV}$	$\text{pH}_i$	$\alpha \text{Fe}^{++}$ total	$E_{\text{corr mV}}$	$i_{\text{corr Amp/cm}^2}$	$i_o \text{ Amp/cm}^2$
44	40.0	1.02	$0.80 \times 10^{-2}$	-282	$2.8 \times 10^{-3}$	—
31	45.0	1.44	$0.95 \times 10^{-1}$	-353	$1.41 \times 10^{-3}$	$8.9 \times 10^{-5}$
30	27.0	1.49	$5.40 \times 10^{-3}$	-360	$5.0 \times 10^{-4}$	—
29	35.0	1.62	$0.30 \times 10^{-2}$	-321	$3.2 \times 10^{-4}$	—
27	46.0	2.26	$0.70 \times 10^{-3}$	-391	$8.9 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-7}$

TABLA 2

Solución electrolítica : 2 M  $\text{ClNa}$   $t^\circ = 50.0^\circ \text{C}$  Superficie aparente : 0.184  $\text{cm}^2$

Exp.	$b_{cmV}$	$\text{pH}_i$	$\alpha \text{Fe}^{++}$ total	$E_{\text{corr mV}}$	$i_{\text{corr Amp/cm}^2}$	$i_o \text{ Amp/cm}^2$
20	41.0	2.13	$0.80 \times 10^{-3}$	-343	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-9}$
25	35.0	3.94	$0.20 \times 10^{-4}$	-402	$2.8 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-8}$
33	45.0	4.16	$0.70 \times 10^{-3}$	-421	$6.3 \times 10^{-5}$	$4.4 \times 10^{-7}$

TABLA 3

Solución electrolítica : 2 M  $\text{ClNa}$   $t^\circ = 25.0^\circ \text{C}$  Superficie aparente : 0.184  $\text{cm}^2$

Exp.	$b_{cmV}$	$\text{pH}_i$	$\alpha \text{Fe}^{++}$ total	$E_{\text{corr mV}}$	$i_{\text{corr Amp/cm}^2}$	$i_o \text{ Amp/cm}^2$
37	54.0	1.78	$2.97 \times 10^{-3}$	-210	$7.5 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-8}$
43	48.0	2.42	$1.67 \times 10^{-3}$	-240	$1.2 \times 10^{-3}$	—
42	32.0	2.48	$0.54 \times 10^{-3}$	-248	$2.9 \times 10^{-4}$	—
35	49.0	2.70	$0.67 \times 10^{-1}$	-254	$5.0 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-8}$
36	44.0	2.73	$0.33 \times 10^{-3}$	-258	$4.5 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-9}$

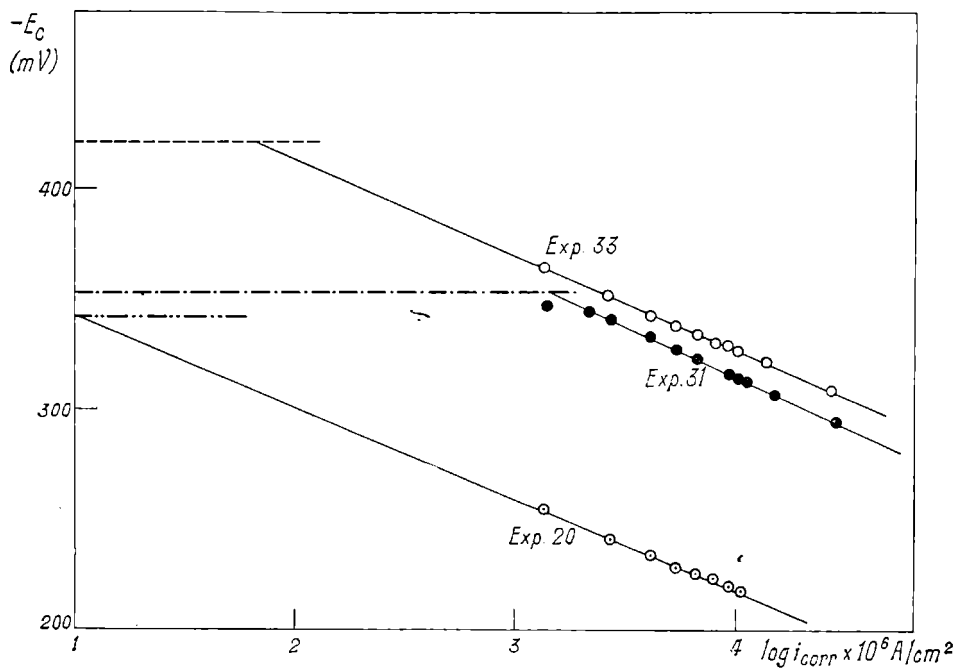


Figura 4

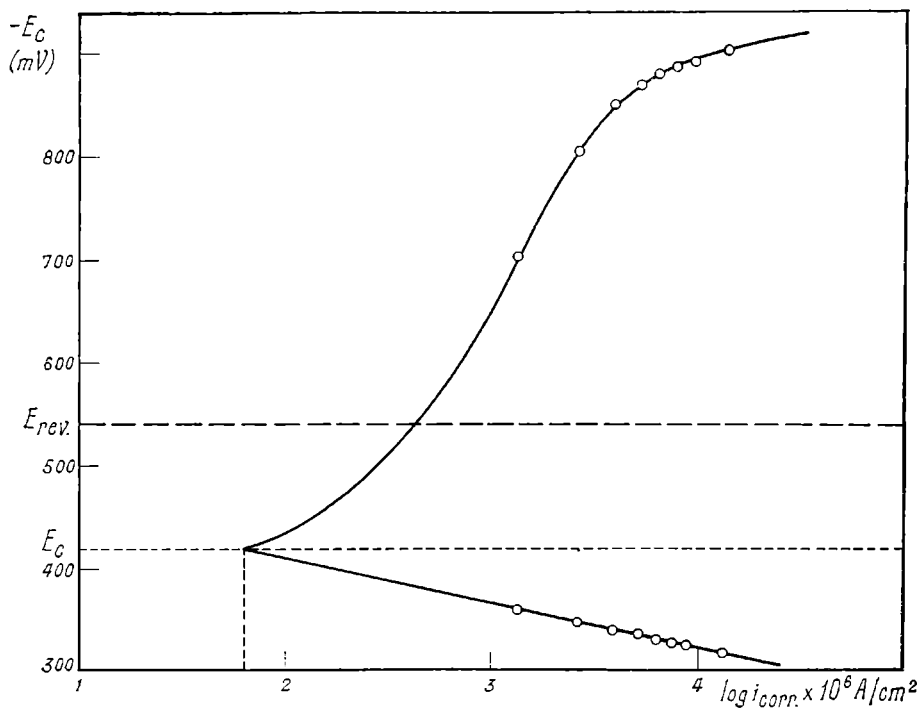


Fig. 5. — Experiencia N° 33

TABLA 4

Solución electrolítica: 0.2 M ClNa  $t^{\circ} = 50.0^{\circ}\text{C}$ 

Exp.	$E_{amV}$	$pH_i$	$\alpha Fe^{++}$ total	$E_{corr mV}$	$i_{corr}$ Amp/cm <sup>2</sup>	$i_0$ Amp/cm <sup>2</sup>
14	42.0	2.12	$0.60 \times 10^{-3}$	-292	$7.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-9}$
22	37.0	2.91	$0.15 \times 10^{-4}$	-380	$3.1 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-10}$
18	58.0	3.34	$0.18 \times 10^{-4}$	-410	$5.6 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-6}$
19	61.0	3.69	$0.31 \times 10^{-4}$	-425	$5.2 \times 10^{-4}$	—

TABLA 5

Solución electrolítica: 2 M NO<sub>3</sub>Na  $t^{\circ} = 50^{\circ}\text{C}$ 

Exp.	$E_{amV}$	$pH_i$	$\alpha Fe^{++}$ total	$E_{corr mV}$	$i_{corr}$ Amp/cm <sup>2</sup>	$i_0$ Amp/cm <sup>2</sup>
10	41.0	2.66	$0.95 \times 10^{-4}$	-338	$9.0 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-8}$
11	43.0	2.76	$0.17 \times 10^{-3}$	-346	$6.3 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-8}$

*Resultados de las medidas en la conexión e interrupción de la corriente de electrólisis.*

Las curvas de ascenso del potencial a intensidad constante muestran a semejanza con lo que ocurre con las curvas de descenso del potencial cuando se interrumpe la corriente una variación relativamente lenta del potencial en función del tiempo en comparación con la que sería de prever para procesos normales de electrodo.

Las curvas de ascenso del potencial para la reacción anódica muestran las siguientes características: el potencial asciende rápidamente al comienzo y alcanza un máximo para luego descender muy lentamente hasta el valor estable. La pendiente en el origen permite calcular inmediatamente la capacidad diferencial de la doble capa eléctrica, que resulta ser como puede verse en las tablas 6 a 9 relativamente elevada, aún para las experiencias realizadas para densidades de corriente más bajas.

El sobrepotencial máximo que se alcanza para las curvas de ascenso para la reacción anódica depende de la densidad de corriente y es interesante notar que si ese sobrepotencial máximo se representa en función del logaritmo de la densidad de corriente, los datos se pueden

aproximar a una línea de Tafel como se indica en la figura 6 cuya pendiente es  $2,3 \cdot \frac{RT}{F}$  y cuya extrapolación a sobrepotencial cero permite hallar una corriente que coincide con la densidad de corriente de corrosión prevista para el sistema. El sobrepotencial máximo para este caso está referido al potencial de corrosión.

El tiempo que tarda en alcanzarse ese máximo depende de la densidad de corriente empleada. Si se consideran los datos indicados

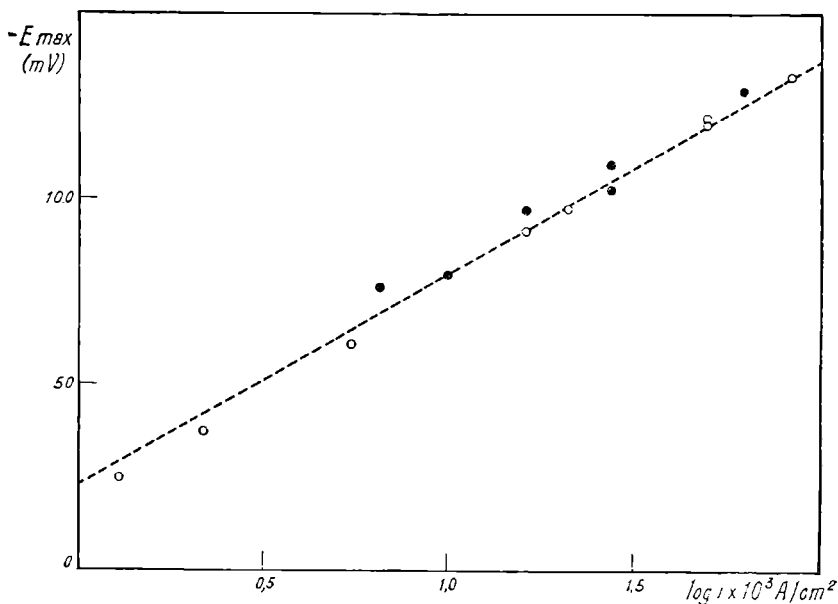


Fig. 6. —  $\text{ClO}_4\text{Na}$  2 M.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  0,1 M. pH : 2,45  
 $\text{ClO}_4\text{Na}$  2 M.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  0,1 M. pH : 0,20

en las tablas 6 a 9 se ve que la cantidad de electricidad puesta en juego hasta alcanzarse el máximo es la misma si esa cantidad de electricidad es referida a la unidad de capacidad diferencial de la doble capa eléctrica.

Las curvas de ascenso para la reacción catódica muestran también efectos peculiares; en primer lugar, hay que establecer una distinción entre la reacción que ocurre en presencia o en ausencia de ion ferroso. Cuando existe ión ferroso existe un tiempo de transición el cual puede ser calculado teóricamente de acuerdo con la definición del tiempo de transición conocido en la cronopotenciometría, suponiendo que la difusión lineal unidireccional predomina en el sistema. El tiempo de transición depende del cuadrado de la concentración de la especie que difunde y varía inversamente con el cuadrado de la densidad de corriente de electrólisis [Delahay, P. (1960)] teniendo en

cuenta esto los tiempos de transición observados que son del orden del segundo como puede verse en la figura 7, sólo pueden explicarse si el hidrogenión es el que reacciona inicialmente en el proceso catódico. En ausencia de ión ferroso no existe el tiempo de transición y la curva de ascenso del potencial tiene lugar con la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno exclusivamente. En ambos casos es posible calcular la capacidad diferencial asociada a la doble capa eléctrica de la reacción catódica. Los datos numéricos están indicados en las Tablas 6 a 9.

Las curvas de descenso para el proceso anódico han sido obtenidas a diferentes densidades de corriente. Los valores pueden ser fácilmente representados en una relación lineal graficando el sobrepotencial en función del log del tiempo. Para el caso de mecanismos de reacciones electroquímicas en las cuales existen etapas activadas importantes desde el punto de vista cinético una relación entre  $\eta_a$  vs  $\log t$  de la forma mencionada está prevista por la teoría. La pendiente de la recta resultante es igual a la pendiente de la ecuación de Tafel para una situación instantánea de la superficie del electrodo. En este caso las pendientes de Tafel a partir de las curvas de descenso han sido obtenidas a densidades de corriente que iban desde  $1,30 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> hasta  $1,60 \times 10^{-1}$  A/cm<sup>2</sup>. La curva de descenso presenta un valor mínimo de su potencial pero este mínimo aparece a tiempos mucho más largos en comparación con los máximos observados en las curvas de ascenso. Este mínimo no puede ser determinado con exactitud y lo único que podemos decir hasta el momento es solamente mencionar su existencia. La misma información experimental ha sido obtenida para la reacción catódica. Los resultados en este caso también cumplen una relación lineal entre  $\eta_c$  vs  $\log t$ , y las pendientes obtenidas fueron diferentes de acuerdo a la composición de la solución. Cuando el sistema contenía un exceso grande de ión ferroso la pendiente experimental es cercana a  $2,3 \cdot \frac{RT}{F}$  mientras que en ausencia de este ion la pendiente promedio da un valor cercano a  $2,3 \cdot 2 \cdot \frac{RT}{F}$ .

La mayoría de los resultados experimentales para la pendiente  $b$  de la reacción de disolución anódica dan  $2,3 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{F} \pm 10$  mV. La mayor parte de los resultados tienen una dispersión de 5 mV, solamente en pocos casos y por razones que no están completamente aclaradas resultaron valores de  $b$  o muy bajos, del orden de 20 mV o muy altos, cercanos a 70 mV. Sin embargo estos casos extremos fueron excepcionales.

TABLA 6

Solución electrolítica : 2 M  $\text{ClO}_4\text{Na}$  - 0.1 M  $(\text{ClO}_4)_2\text{Fe}$  pH 0.20  $t^\circ$  : 15.56 °C

$i_{\text{mA/cm}^2}$	$b\alpha_{\text{mV}}$	$C_{\text{Fe}}/\text{cm}^2$	$\tau_{\text{D}} t=0_{\text{mV}}$	$E_{\text{máx mV}}$	$\tau_{\text{máx}} 10^3 \text{ seg}$	$i_{\text{mA/cm}^2}$	$b\alpha_{\text{mV}}$
1.30	18.0	1282	22.0	25.0	73.7	2.41	130.0
2.22	21.5	1071	30.0	37.0	50.0	5.43	113.0
5.43	23.0	955	47.5	62.0	32.5	9.78	90.0
16.30	45.0	920	85.0	91.0	11.0	12.66	118.0
26.63	50.0	783	105.0	98.0	11.5	16.84	118.0
48.91	42.0	1138	—	120.0	6.8		
48.91	69.0	1064	—	122.5	6.6		
81.52	69.0	1389	152.0	132.0	6.2		

TABLA 7

Solución electrolítica : 2 M  $\text{ClO}_4\text{Na}$  - 0.1 M  $(\text{ClO}_4)_2\text{Fe}$  pH 2.45  $t^\circ$  : 15.0 °C

$i_{\text{mA/cm}^2}$	$b\alpha_{\text{mV}}$	$C_{\text{Fe}}/\text{cm}^2$	$\tau_{\text{A}} t=0_{\text{mV}}$	$\tau_{\text{D}} t=0_{\text{mV}}$	$E_{\text{máx mV}}$	$\tau_{\text{máx}} 10^3 \text{ seg}$
6.52	32.0	200	76.0	77.5	77.0	12.0
9.95	39.0	313	70.0	65.0	80.0	5.5
16.30	33.5	285	75.0	75.0	99.0	5.5
27.20	50.0	366	90	—	103.0	3.9
27.20	46.0	485	—	—	110.0	4.0
61.00	51.0	530	118.0	115.0	129.0	3.1

CUADRO 8

Solución electrolítica : 2 M  $\text{ClO}_4\text{Na}$  pH : 5.00  $t^\circ$  : 15.0 °C

$i_{\text{mA/cm}^2}$	$b\alpha_{\text{mV}}$	$\tau_{\text{A}} t=0_{\text{mV}}$	$E_{\text{máx mV}}$	$\tau_{\text{máx}} 10^3 \text{ seg}$
1.14	34.5	115.0		
1.14	42.0	115.0		
4.35	36.0	102.5		
4.35	36.0	107.0		
10.90	46.0	180.0	300.0	125.0

TABLA 9

Solución electrolítica: 2 M  $\text{ClO}_4\text{Na}$  0.5 M  $(\text{ClO}_4)_2\text{Fe}$  pH: 2.20  $t^\circ$ : 25.0 °C

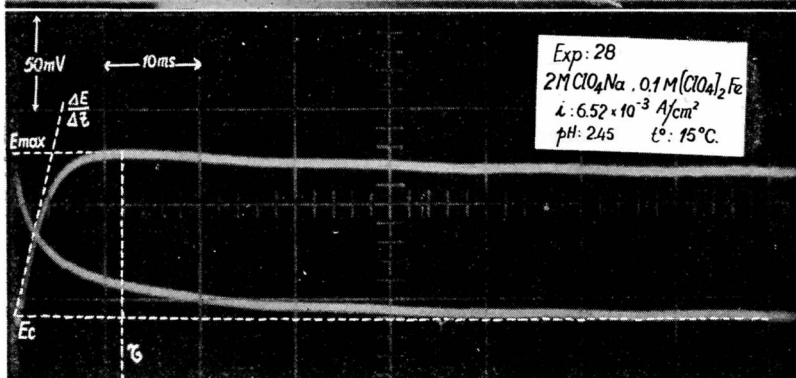
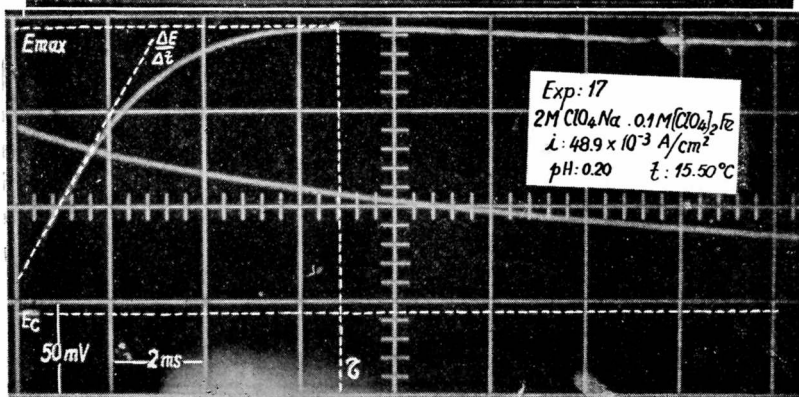
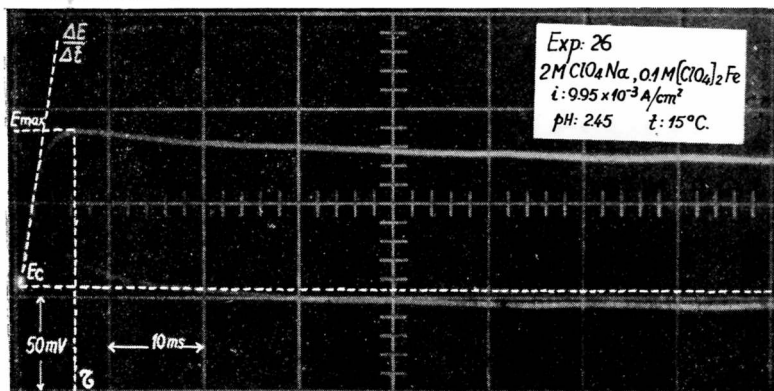
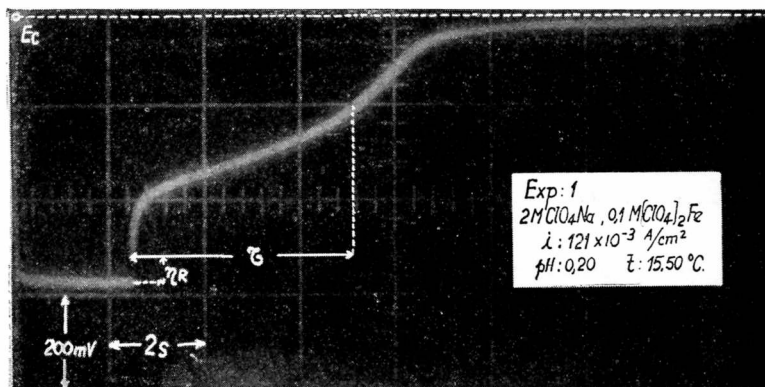
$i_{\text{mA}}/\text{cm}^2$	$b_a/\text{mV}$	$\rho/\text{F/cm}^2$	$\eta_A t=0/\text{mV}$	$\eta_D t=0/\text{V}$	$i_{\text{mA}}/\text{cm}^2$	$b_{\text{Fe}}/\text{mV}$
7.09	34.0	1098	40.0	37.5	2.28	82.0
8.96	33.0	963	47.5	42.5	5.43	68.0
14.83	42.5	1110	60.2	52.5	10.90	43.0
17.28	39.0	1404	60.0	52.5	16.30	63.0
19.56	44.0	1858	65.0	62.1	27.20	55.0
19.56	44.0	1890	—	65.0	51.30	64.0
22.50	42.0	1870	67.5	67.5	51.30	45.0
40.76	41.0	2700	70.0	65.0		
40.76	40.0	2849	—	70.0		
81.52	43.0	—	—	85.0		

Otro hecho experimental digno de destacarse es el que la pendiente de Tafel obtenida a pH menores que 1, tiende a tomar valores mayores a  $2.3 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{F}$ , pero en el rango de pH entre 1 a 4, la pendiente coincide bien con el valor de  $2.3 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{F}$  como se muestra en las tablas.

En las experiencias realizadas potencioestáticamente a 25° C la pendiente promedio de Tafel para la reacción anódica resultó ser de  $42 \text{ mV} \pm 10 \text{ mV}$ . Esto también coincide con la información indicada anteriormente. Por lo tanto debemos admitir que a los pH comprendidos entre 1 y 4 el valor más probable de la pendiente de Tafel para la reacción anódica es  $2.3 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{F}$ .

Otra manera de probar la corrección del valor de la pendiente de Tafel para la reacción anódica es considerar el sobrepotencial inicial de las curvas de ascenso y de las curvas de descenso referidas al potencial de corrosión y corregido por la resistencia óhmica cuando era necesaria. Si este sobrepotencial se representa en función del log de la corriente de corrosión como se ha hecho en la figura 11, se obtiene dentro de los límites de corriente utilizados una recta de Tafel con la pendiente mencionada. Esto evidentemente es otra comprobación del valor más probable de  $b_a$ .

Estas representaciones lineales extrapoladas a sobrepotencial cero dan una densidad de corriente de corrosión concordante con los valores hallados anteriormente.



Figuras 7, 8, 9 y 10



*El efecto de los aniones presentes*

Como se ha visto anteriormente en el estudio de la reacción de disolución espontánea del hierro se ha verificado también aquí que la corriente de corrosión del hierro disminuye cuando se pasa de las soluciones conteniendo iones perclorato a las soluciones conteniendo iones cloruro. Más baja aún resulta la corriente de corrosión en presencia de iones nitrato. Un tratamiento cuantitativo de ese efecto no es posible con la información reunida en este trabajo ya que la corriente de corrosión está afectada de un error apreciable puesto

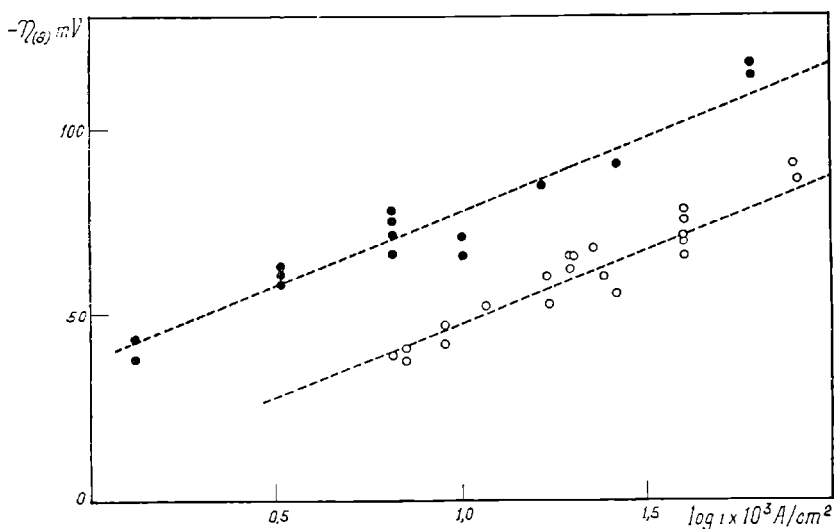


Fig. 11. —  $\text{ClO}_4\text{Na}$  2 M.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  0,1 M. pH: 2,45  
 $\text{ClO}_4\text{Na}$  2 M.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  0,1 M. pH: 0,20

que son calculadas a través de una extrapolación que es muy sensible a pequeños cambios de la pendiente de Tafel; sin embargo como se ve en los datos dados en las tablas, la dependencia de la corriente de corrosión con el pH para las soluciones conteniendo iones perclorato, expresando la primera en forma logarítmica, da una pendiente de  $-1$ , en concordancia con lo hallado anteriormente en las medidas cinéticas disolviendo el hierro a su potencial de corrosión. En cambio los datos obtenidos con las soluciones conteniendo iones cloruro no permiten sacar conclusiones puesto que muestran una apreciable dispersión.

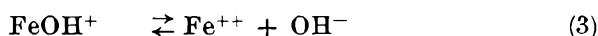
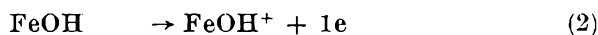
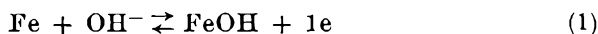
La densidad de la corriente de intercambio para el electrodo de hierro depende del tipo de anión presente y es mucho mayor para las soluciones conteniendo iones perclorato que para las soluciones conteniendo iones cloruro, como fuera precisamente indicado por otros autores [Bockris, J. O'M., Drazic, D y Despic, A. R. (1961)]. Para el

caso de soluciones conteniendo iones perclorato el mismo tipo de relación mencionada anteriormente para la densidad de corriente de corrosión resulta también entre la densidad de corriente de intercambio y el pH.

### DISCUSION

Un análisis detallado de los mecanismos que pueden eventualmente interpretar la cinética de la disolución del hierro ha sido presentado por Bockris y colaboradores (1961) y en el presente trabajo nos referiremos a aquel análisis teórico para discutir nuestros resultados experimentales. Comenzaremos por concentrar nuestra atención a la reacción de disolución anódica del hierro debido a que la reacción de deposición catódica presenta mayor complejidad y no es posible desentrañarla actualmente con la información reunida. La composición real de la solución sobre la superficie del hierro cuando el metal es usado como cátodo es diferente de la del seno de la solución y el conocimiento de la primera requiere un conocimiento exacto de la dependencia de la densidad de la corriente de corrosión con el pH. Esto permitirá corregir la línea de Tafel catódica para cambios de pH en la superficie del electrodo. De todas maneras la pendiente experimental de Tafel para la reacción catódica resulta cercana a  $\frac{RT}{F}$  coincidiendo con los datos experimentales registrados en la literatura para esta reacción.

La pendiente de Tafel para la reacción anódica ha resultado en nuestro trabajo bien definida y los datos procedentes de las distintas fuentes experimentales coincidentes. Nuestros datos muestran para el valor más probable de  $b_a$  en el rango de pH entre 1 y 4 es  $\frac{2}{3} \frac{RT}{F}$ . Esta pendiente de Tafel ha sido explicada en base a dos mecanismos diferentes que son el dado por Kabanov, Burstein y Frumkin (1947) para la reacción de disolución anódica del hierro en medio alcalino y el propuesto recientemente por Bockris, Drazic y Despic (1961) para la reacción en medio ácido. Este último es el que explica los resultados experimentales del presente trabajo. De acuerdo a aquel mecanismo la reacción de disolución tiene lugar de acuerdo al siguiente esquema:



La reacción (1) indica la descarga de los iones oxhidrilos sobre la superficie del metal con la formación de un intermediario superficial; la segunda etapa que es la determinante de la velocidad de la reacción, indica la formación de un complejo superficial el cual en la tercera etapa da iones ferrosos en solución. La densidad de corriente para el proceso anódico y la densidad de corriente de corrosión resultantes de este mecanismo son las siguientes:

$$i_a = k_z F a_{\text{OH}^-} \exp(\Delta\varphi/b_a) \quad \text{I}$$

$$i_c = k'_z F a_{\text{OH}^-} \exp(\Delta\varphi_{\text{corr}}/b_a) \quad \text{II}$$

El mecanismo mencionado es interesante también porque puede explicar el significado del máximo obtenido en el transitorio galvanostático. Nosotros relacionamos el sobrepotencial máximo de ese transitorio a la reacción (1). Desde el punto de vista cinético el tiempo requerido para que el potencial de electrodo alcance su valor máximo puede hacerse equivalente al período de inducción de una reacción química y si la reacción (2) es la etapa determinante, resulta claro relacionar el período de inducción al tiempo requerido para el establecimiento de una cierta concentración de intermediario sobre la superficie del electrodo. En consecuencia el sobrepotencial máximo está relacionado al pseudo equilibrio que resulta sobre el electrodo debido a la reacción (1).

La teoría para este tipo de transitorio galvanostático ha sido desarrollada por Bockris y colaboradores [Bockris, J. O. M., Drazic, D. y Despic, A. R. (1961)] la cual aplicada a ese tipo de reacciones predice que el sobrepotencial máximo debe satisfacer una línea de Tafel con pendiente  $\frac{RT}{F}$ . Esto es exactamente lo que se ha encontrado en nuestras experiencias.

Los transitorios galvanostáticos permiten también calcular la cantidad de electricidad requerida para alcanzar el sobrepotencial máximo. De esta forma surge que la cantidad de electricidad referida a la unidad de capacidad diferencial de la doble capa eléctrica es una constante independiente de la cantidad de electricidad. La cantidad de electricidad permite un cálculo posterior del número de partículas monocargadas que entran en el proceso que ocurre en el tiempo requerido para alcanzar el sobrepotencial máximo. Los resultados de estos cálculos se muestran en las tablas 6 a 9. Surge así que la cantidad de electricidad aumenta con la densidad de corriente y su dependencia con aquella es aproximadamente igual a la relación entre la capacidad diferencial de la doble capa eléctrica calculada a partir de la pendiente inicial de la curva de ascenso y la densidad de la

corriente. Para esta comparación se han considerado los datos que se extienden hasta una densidad de corriente de  $60 \text{ mA/cm}^2$ , evitando así la región de densidades de corriente donde se han observado desviaciones de la línea de Tafel debido a la interferencia de otros procesos.

Por otra parte podemos considerar al electrodo de hierro como una superficie de hierro policristalina. Teniendo en cuenta el valor promedio de las distancias interatómicas de los átomos de hierro en la red cristalina [Smithells, C. J. (1955) y Sutton, L. E. (1958)] ( $2,52 \text{ \AA}$ ) y suponiendo una superficie simple, el número de átomos de hierro disponibles por  $\text{cm}^2$  de electrodo es  $2 \times 10^{15} \text{ \AAtomos/cm}^2$ .

Es interesante ahora relacionar las cargas o iones que entran en juego en el proceso de carga con el número de átomos en la superficie del metal suponiendo que todos los átomos de la superficie son isoenergéticos y se comportan como centros posibles de adsorción de iones. Como se puede ver en la figura 12, el número de partículas tiende al número de sitios disponibles cuando se aumenta la densidad de corriente. A pH bajos este valor límite se alcanza rápidamente. En consecuencia estos cálculos sugieren que los iones que toman parte en el primer proceso del mecanismo tienden a cubrir el área del electrodo. Este hecho es una indicación clara del papel jugado por los iones oxhidrilo en el mecanismo de disolución del hierro y en consecuencia el máximo sobrepotencial observado en el transitorio galvanostático puede explicarse en base a una acumulación de iones oxhidrilo sobre la superficie del electrodo. De los datos que se encierran en la figura 12 el grado de cubrimiento de la superficie del electrodo en el potencial de corrosión resulta ser aproximadamente 10 %.

Otro hecho interesante confirmado en el presente trabajo es el descenso de la velocidad de disolución del metal en presencia de iones cloruro y nitrato. Se sabe que estos iones son adsorbidos preferentemente que el ión perclorato. Por lo tanto es razonable aceptar que ellos están involucrados en procesos de adsorción sobre la superficie del metal. Este hecho ha sido ya previamente discutido también para explicar la influencia de los aniones en la disolución espontánea del hierro. El efecto de la presencia de los diferentes aniones indica que la reacción (1) tiene lugar no con un ion desnudo en la superficie sino con una superficie la cual estará más o menos cubierta con aniones que de una manera u otra toman parte en un proceso competitivo con los iones oxhidrilo frente a los sitios de adsorción. El efecto neto de esto es que cuanto mayor es la capacidad de adsorción de los aniones sobre la superficie, menor será la velocidad de disolución anódica. De hecho si los procesos de adsorción aniónica se ponen de manifiesto en la reacción total, ellos deben también conside-

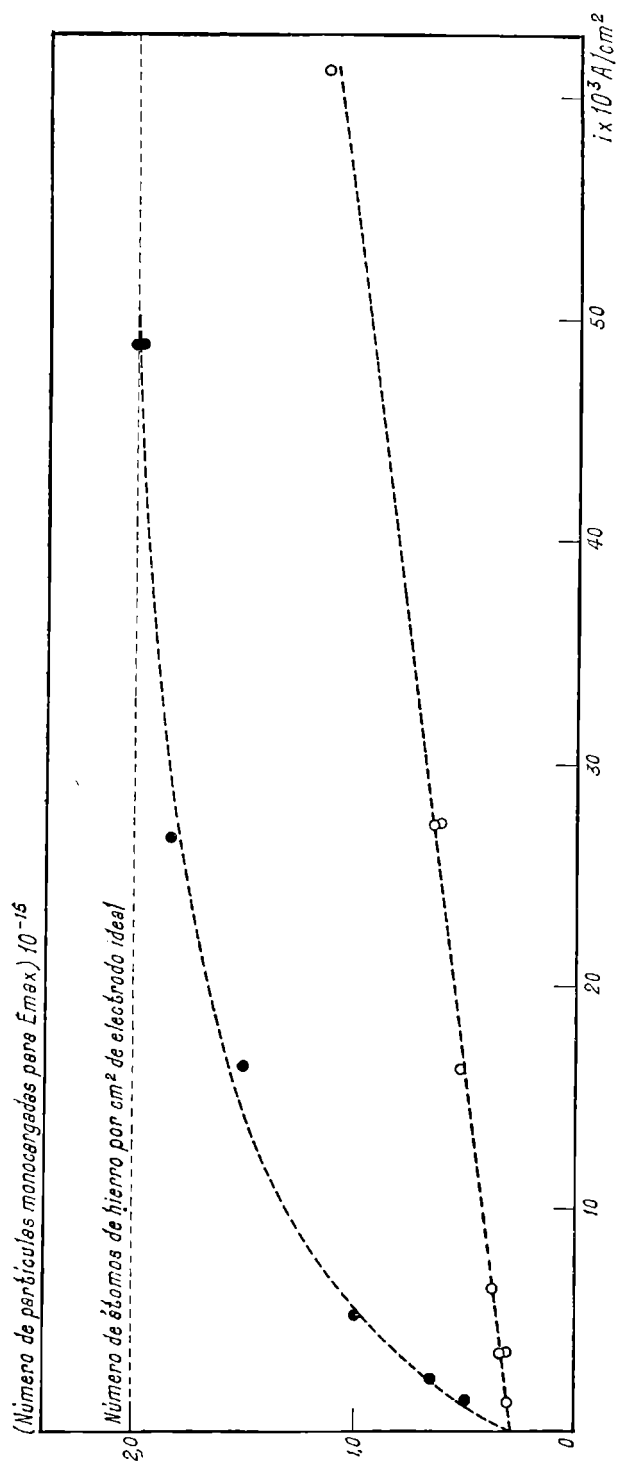


Fig. 12. ....  $\text{ClO}_4\text{Na}$  2 M,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  0,1 M, pH : 0,20.  $\text{ClO}_4\text{Na}$  2 M,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  0,1 M pH : 2,45

rarse en el esquema de la misma. Si estos procesos están en equilibrio la ecuación cinética resultante de la reacción electroquímica que contempla a esos procesos tendrá la misma forma que la ecuación (1) excepto que el factor pre-exponencial incluirá las correspondientes constantes de equilibrio. Esto significa que la pendiente de Tafel no se modificará pero sí la densidad de corriente de intercambio. Esto está avalado por el hecho de que los calores de activación experimentales obtenidos previamente para la disolución espontánea del hierro son diferentes para el caso de soluciones conteniendo iones perclorato o iones cloruro; y la magnitud de los calores de activación es satisfactoria con el valor esperado en base a la suposición razonable de que los iones cloruro están más fuertemente adsorbidos que los iones perclorato.

La corriente de corrosión calculada por los diferentes métodos empleados en este trabajo confirman los valores anotados previamente y que eran el resultado de medidas cinéticas independientes. En este último caso la corriente de corrosión fue calculada con los parámetros de las reacciones anódicas y catódicas, tomando para la primera una pendiente de Tafel de  $\frac{2}{3} \frac{RT}{F}$ . Finalmente debemos decir también que una estimación estadística de las desviaciones de las líneas de Tafel del valor de la pendiente  $\frac{2}{3} \frac{RT}{F}$  indicarían que otros mecanismos de los cuales surgen parámetros  $\frac{RT}{F}$  y  $\frac{RT}{2F}$  estarían energéticamente cerca del mecanismo postulado por Bockris, Drazic y Despic (1961).

#### BIBLIOGRAFIA

- BOCKRIS, J. O., M., DRAZIC, D. y DESPIC, A. R. (1961). *Electrochim. Acta*, vol. 4, pág. 325.
- BOCKRIS, J. O., M. (1953). *Modern Aspect of Electrochemistry*, Vol. 1, cap. 4, Butterworths, London.
- BONHOEFFER, K. F. y HEUSLER, K. E. (1956). *Z. Physik Chem.*, t. 8, págs. 390, Frankfurt.
- (1957). *Z. Elektrochem.*, t. 61, págs. 122.
- D'ANS, J. y BRECKHEIMER, W. (1952). *Z. Elektrochem.*, t. 56, págs. 585.
- FISCHER, H. y THORENSEN, G. (1958). *Z. Elektrochem.*, t. 62, págs. 235.
- GRAHAME, D. y SODERBERG, D. A. (1954). *J. Chem. Phys.*, t. 22, págs. 449.
- HACKERMAN, N. y SCHMID, G. M. (1959). *J. Electrochem. Soc.*, t. 107, págs. 647.
- HEUSLER, K. E. (1958). *Z. Elektrochem.*, págs. 62-182.
- HOAR, T. P. y HURLÉN, T. (1958). *CITCE VIII* (1956). Butterworths, London.
- HURLÉN, T. (1960). *Acta Chem. Scand.*, t. 14, págs. 1555.
- (1958). *Tek. Ukeblad*, págs. 105-110.
- KAESCHE, H. (1959). *Z. Elektrochem.*, t. 63, págs. 492.

KOLOTYRKIN, J. M. (1961). J. Electrochem. Soc., t. 108, págs. 209.

MAKRIDES, A. C. (1960). J. Electrochem. Soc., t. 107, págs. 869.

PARSONS, R. (1958). Trans. Faraday Soc., t. 54, págs. 1053.

— (1951). Trans. Faraday Soc., t. 47, págs. 1332.

PODESTÁ, J. J. y ARVÍA, A. J. (en preparación).

POPAT, P. V. y HACKERMAN, N. (1958). J. Phys. Chem., t. 62, págs. 1198.

SERN, N. (1955). J. Electrochem. Soc., t. 102, págs. 663.

SERN, N. y ROTH, R. M. (1957). J. Electrochem. Soc., t. 104, págs. 390.

WALPERT, C. (1930). Z. Physik Chem. A, t. 151, págs. 219.